

金属酸化物への水の化学吸着熱 —水の二次元凝縮に関連して—

森 本 哲 雄*

The Heat of Chemisorption of Water on Metal Oxides.
In Connection with the Two-dimensional Condensation of Water.

Tetsuo Morimoto

The adsorption isotherm of water on most metal oxides gives the II type of isotherm according to Brunauer's classification, but on ZnO a jump appears on the adsorption isotherm of water just before the completion of monolayer coverage. This phenomenon has been explained in terms of the two-dimensional condensation of water which appears on surface hydroxyls having a special structure, i.e., closed hydrogen bonding, on well-developed (10 $\bar{1}$ 0) plane of ZnO.

The measurement of differential heat of formation of surface hydroxyls shows that it exhibits a distinct maximum near the completion of monolayer coverage due to the additional heat by hydrogen bonding between surface hydroxyls formed; this supports the closed hydrogen bonding structure of surface hydroxyls on ZnO.

1. ま え が き

金属酸化物の表面は大気中にあるとき一般に表面水酸基を結合している。その水酸基表面は水素結合によって水を結合しやすく、水吸着等温線はBrunauerの分類によるII型の等温線を与える。ところがZnO表面ではジャンプをもつ水吸着等温線が現われることが発見された。検討の結果、この現象はZnOの発達した(10 $\bar{1}$ 0)面上の表面水酸基が水分子に対して不活性な特殊構造を作るために起こる水の二次元凝縮であると説明された。ここではこのモデルをめぐる種々の研究が展開される中の一つ、表面水酸基生成熱の測定結果について述べ、その結果は(10 $\bar{1}$ 0)面上の水酸基の特殊構造モデルを支持するものであることを紹介する。

2. 金属酸化物への水の吸着等温線

TiO₂ (ルチル)とZnOへの水の吸着等温線をFig.1に示す^{1,2)}。一次の等温線は酸化物試料を予め450℃で1.33×10⁻⁸Paの低圧で真空引きしたのち18℃で測定した水の吸着等温線であり、二次の等温線は一次の等温線測定

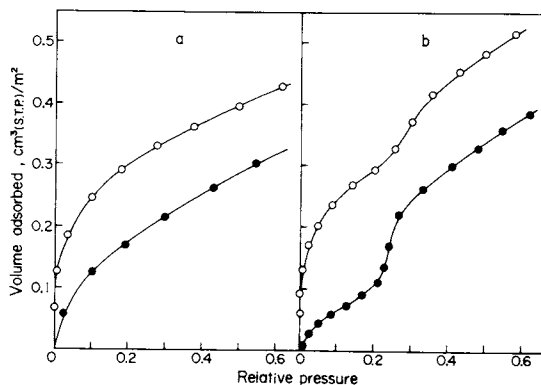


Fig. 1. Adsorption isotherms of water at 18°C on (a) TiO₂ (rutile) and (b) ZnO: ○, first adsorption; ●, second adsorption.

後常温で十分真空引きした後ふたたび同じ温度で測定した等温線である。TiO₂もZnOも一次の等温線の方が二次の等温線に比べて吸着量が多いのは次のような理由による。金属酸化物は大気中にあるとき既に水を化学吸着して表面水酸基を生じている。試料を450℃で脱気するときにはその一部が脱離される。18℃で吸着を行なうときには表面水酸基の脱離サイトへの水の化学吸着による水酸基の再生とその上への水の物理吸着とが起こる。そ

*岡山大学理学部：岡山市津島 〒700

Faculty of Science, Okayama University:
Tsushima Okayama 700 Japan

の後常温で 1.33×10^{-8} Pa の圧力で真空引きするときには、表面水酸基の脱離は起らないが物理吸着水は脱離する。その結果二次の等温線測定に際しては水の物理吸着のみが起る。例外もあるが多くの金属酸化物では、一次の水吸着等温線の方が二次のそれより大きい吸着量を示す。従って二つの等温線の差は化学吸着量を示すことになる。

次に TiO_2 と ZnO とでは水吸着等温線の形が異なる。 TiO_2 では Brunauer の分類による II 型の等温線を与えるが、 ZnO では単分子吸着量に達する前で吸着量の急上昇が現れる。この等温線のジャンプは ZnO への水の一次および二次の等温線の両方に見られ、明らかに水の物理吸着領域で起ることがわかる。すなわちジャンプは表面が水酸基で蔽われたのち、その上への水の物理吸着に際して現れる異常現象である。このジャンプは大ていの金属酸化物では現れず、現在までのところ ZnO のほか SnO_2 ³⁾ および Cr_2O_3 ⁴⁾ の表面について観察されているにすぎない。

3. 気体の二次元凝縮

ZnO —水の系に見られるようなジャンプをもつ吸着等温線は比較的均一な表面をもつ粉体への Ar や炭化水素などの物理吸着において見られた。具体的にはカーボンへの Ar⁶⁾、 CCl_4 、 CHCl_3 、 CFCl_3 ⁶⁾ の吸着、 CdBr_2 や NaBr への Ar⁷⁾ の吸着、 NaCl への Xe、 CH_4 、 C_2H_6 ⁸⁾ の吸着などである。ここに用いられたカーボンは均一表面をもつグラファイトであり、 NaCl 、 NaBr 等も結晶性のよい表面をもつ試料である。一方吸着質は無極性かまたは極性の弱い分子である。従って、これらの吸着系の特徴は表面が均一で吸着力が比較的小さいことがわかる。これらの系で観察される吸着等温線のジャンプは分子の二次元凝縮が起るとして説明された。すなわち等温線におけるジャンプのはじまる圧力以下では吸着分子は均一でかつ弱い表面場において二次元の運動を行ない、二次元気体として吸着している。ジャンプのはじまる圧力で急に二次元凝縮が起って吸着量が急増すると考えるのである。

二次元凝縮が起るときの吸着は Hill-de Boer の式で表わされる⁹⁾。

$$\ln \frac{\theta}{1-\theta} + \frac{\theta}{1+\theta} - \ln p = \frac{2\alpha\theta}{RT\beta} - \ln K \quad (1)$$

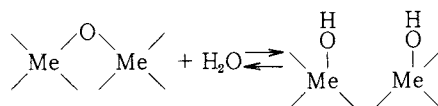
ここに α と β は二次元ファンデルワールス定数、 θ は被覆率、 p は気体の圧力、 K は定数である。Hill-de Boer の式を具体的データに適用して二次元凝縮現象の議論を展開し、吸着分子の物理吸着状態の検討をすることができる¹⁰⁾。本著の主題は水が物理吸着する下地の化学吸着

層を問題にすることにあるので水の物理吸着状態にはこれ以上ここでは触れないことにする。

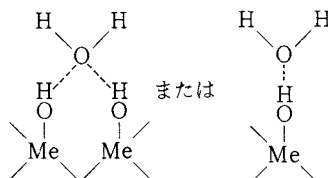
4. 水の二次元凝縮が起る理由

4.1 ZnO 試料の製法と水吸着等温線

金属酸化物表面への水の二次元凝縮は常識的には起らないと考えられる。それは酸化物表面には先ず次のように水が化学吸着して水酸基を生成し、



続いて表面水酸基に水分子が水素結合によって吸着するからである。



このように水分子は表面水酸基に局在的に強く結合するので水分子の二次元運動は起らないと考えられる。

ZnO の表面での水吸着等温線のジャンプが仮に水の二次元凝縮によって起るものであるとすれば、水分子と水素結合を起し難いような表面を仮定しなければならない。Fig.2 は調製条件の異なる ZnO への二次の水吸着等

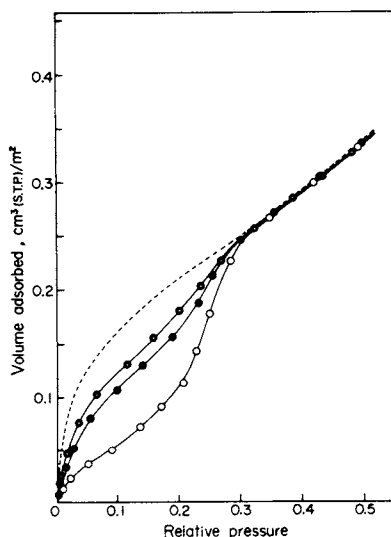


Fig. 2. Second adsorption isotherms of water at 18°C on ZnO samples: ○, sample A; ◐, sample B; ●, sample C. Broken line represents a hypothetical isotherm.

温線である²⁾。試料Aは金属亜鉛を大気中で燃やして作ったZnOで、試料BおよびCはそれぞれ水酸化亜鉛および修酸亜鉛を大気中で500℃で分解して作ったZnOである。Fig.2はZnOの調製条件によってジャンプの高さが異なることを示す。金属亜鉛を燃やして作った試料において吸着等温線のジャンプが最も顕著であり、水酸化亜鉛から作った試料ではジャンプはほとんど消滅していることがわかる。Fig.2の点線はジャンプが完全に消滅するとき到達すると考えられる仮想的等温線で、それは典型的なII型等温線である。

4.2 ZnO表面の結晶学的考察

上記三種類のZnO試料を走査型電子顕微鏡で観察するとFig.3のように表面結晶性は試料によって異なることがわかる¹¹⁾。ZnOはウルツ鉱型の結晶構造をもち、そのへき開性は(0001), (000 $\bar{1}$)および(10 $\bar{1}$ 0)面で極めてよいことがわかっている。Fig.3にはウルツ鉱型を立証するZnOの六角プリズム型の粒子が観察され、試料Aが柱面の最もよく発達した試料であることがわかる。それに対し試料BおよびCでは六角形の面は観察されるが柱面はあまり発達していない。ちなみにこれらの試料のX線回折図はいずれも結晶性のよいウルツ鉱型ZnOであることを示す。従って試料の製法により内部結晶性は変わらないが、表面結晶性には大きな相違が現れることがわかる。

以上の電子顕微鏡観察の結果と水蒸気吸着等温線とを比較すると、表面結晶性がよく六角柱状のZnO試料において等温線のジャンプが顕著であるといえる。Fig.4には水を化学吸着して表面水酸基を生成したZnOの(0001), (000 $\bar{1}$)および(10 $\bar{1}$ 0)面の構造のモデルを示す¹¹⁾。水和前の(0001)および(000 $\bar{1}$)面はFig.4に示す表面酸素原子の半数が欠除した状態にある。すなわちそこには亜鉛原子が酸素原子と同数だけ露出している。表面が水和されるときには水の解離吸着が起り、亜鉛原子には水酸基が結合し、隣りの酸素原子に水素原子が結合して結局1分子の水の化学吸着は二つの水酸基を生成する。その結果(0001)および(000 $\bar{1}$)面の表面亜鉛原子は結晶内部の亜鉛原子と同様に四面体配位を完成するとともに、外方

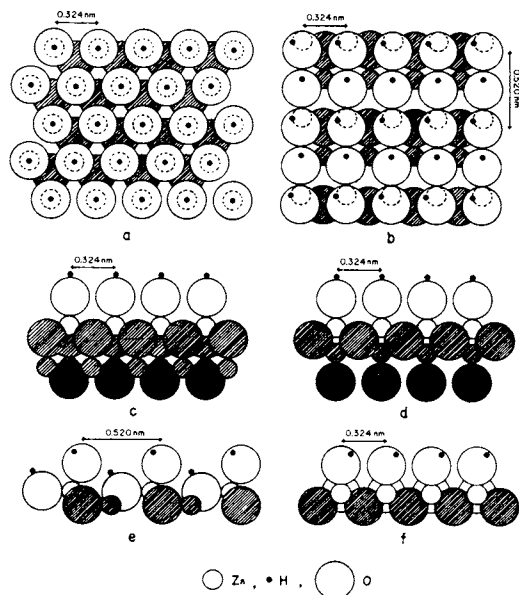


Fig. 4. Structural model of hydroxylated ZnO surface: planar view of (0001) face (a) and (10 $\bar{1}$ 0) face (b); side view of (0001) face (c), (000 $\bar{1}$) face (d), (10 $\bar{1}$ 0) face perpendicular to c axis (e), and (10 $\bar{1}$ 0) face parallel to c axis (f).

に向けた水酸基を一つずつ結合することになる。これら水酸基の酸素原子同志は結晶内部の酸素同志と同一距離にあるため、これに結合する水素原子は隣接水酸基の酸素原子と水素結合するには少し遠すぎる距離にある。

c軸に平行な(10 $\bar{1}$ 0)面上の酸素原子の中心と亜鉛原子の中心はすべて同一平面上にあって、それぞれ三つの反対イオンを配位している。この面上には同数の酸素と亜鉛の原子があり、それらは対をなしてc軸に平行に並んでいる。この表面で水和が起ると、亜鉛原子には水酸基、酸素原子には水素原子が結合する。このようにして生成した(10 $\bar{1}$ 0)面上の水酸基の酸素原子は厳密には同一面上には無く少しずれた二つの面を作る。すなわち突き出た2列の水酸基のくぼんだ位置に1列の水酸基があるという具合に、交互の列の水酸基の酸素がそれぞれの面を

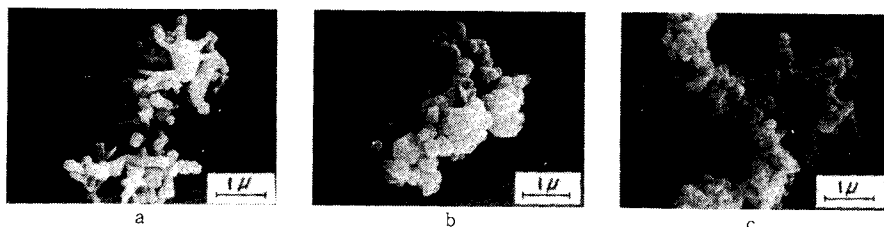


Fig. 3. Scanning electron micrographs of ZnO samples: (a) sample A; (b), sample B; (c), sample C.

形成する。両種の水酸基はその立体的位置と距離の関係から、次のように閉じた構造の水素結合(closed hydrogen bonding)を生じることが理解できる。くぼんだ位置にある水酸基、それは水和前の(10 $\bar{1}$ 0)面上酸素が水酸基に変わったものであるが、その水酸基の水素は突き出た位置に生じた水酸基の酸素原子と水素結合するのに好都合な位置にある。また突き出た位置にある水酸基の水素は同じ列の隣りの水酸基の酸素に水素結合を作る。それ故に(10 $\bar{1}$ 0)面の水合の結果、裸の(10 $\bar{1}$ 0)面上の亜鉛と酸素原子、ならびに新たに亜鉛原子に結合した酸素原子はすべて結晶内部のすべての原子と同様に四面体配位を完成する。その上水合によって生じた水酸基のすべての水素原子は水素結合を作ることになる(Fig.4 e, f)。結局この面上の水素結合の可能性のあるものはすべて結合してしまった構造となる。Fig.4 bは水合した(10 $\bar{1}$ 0)面の平面図を示す。

さて水酸化した ZnO への水の吸着を考えて見ると(0001)面と(000 $\bar{1}$)面では孤立した水酸基をもつので、水分子は水素結合によって局在化吸着するであろう。一方発達した(10 $\bar{1}$ 0)面上には水酸基がclosed hydrogen bondingを作っていて水分子と水素結合する水酸基は存在しないから水の局在化吸着は起らない。しかもこのような面の結合力は弱いから水分子の二次元運動が可能になると考えられる。Fig.2の水吸着等温線のジャンプはこのような事情によって現れると考えられる。すなわちc軸方向に発達した面をもつ試料Aの場合に低圧部の吸着量が抑えられる事実は(10 $\bar{1}$ 0)面の特殊な水酸基構造に基づくものであり、圧力がある値まで上昇したとき水の二次元凝縮が起って吸着量が急増加すると解釈される。一方試料BおよびCの形態は不規則で柱状に発達した結晶は見られない。従って(10 $\bar{1}$ 0)面の発達程度は低く、それに代って他の結晶面や表面欠陥を多く含むであろう。そのためジャンプは顕著でなく、活性な水酸基に起因する局在化吸着が増して低圧部における水の吸着量が増加したものと考えられる。

5. ZnO への水の微分化学吸着熱

ZnO への水吸着等温線のジャンプの出現に対する説明として Fig.4 のモデルができたのでその実証にかからねばならない。果して水酸基同志のclosed hydrogen bonding が生成するかどうか。またその上に吸着する水分子は低圧で二次元運動をし、0.2~0.3の相対圧で二次元凝縮をすることが実証できるか。これらの問題が種々の方面から検討実証されてはじめて納得できる。そのための研究方法は色々あると考えられるが、そのうち後者の問題は本著の主題ではないので省略し、前者の問題について

ここに実験的証拠となる事実を述べる。もし水酸基のclosed hydrogen bondingが生成するとすれば孤立した水酸基生成の場合に比べて、水酸基生成熱は異なったものになることが予想される。そこで水吸着等温線にジャンプが起らない試料としてTiO₂(ルチル)を選び、最もジャンプの顕著な試料としてZnOの試料Aを選んで、それらの表面における水の微分化学吸着熱すなわち表面水酸基の微分生成熱を測定した結果を述べる。

5.1 微分化学吸着熱の測定原理

一般に固体表面の不均一性を検討する手段としては気体の微分吸着熱を被覆率の関数として測定する。そのために用いられる方法には三つある。第1は気体吸着の直接熱測定、第2は測定温度の異なる吸着等温線へのClausius - Clapeyron式の適用、第3は浸漬熱測定の応用である。物理吸着系についてはこれら三つの方法が適宜用いられているが、金属氧化物-水の系でしかも化学吸着を問題とする場合には第3の方法が最も適している。

浸漬熱法による微分吸着熱の測定原理をFig.5に示す¹²⁾。 h_1 は裸の表面の水への浸漬熱、 $h_{1(\Gamma)}$ は Γ 分子の水を予め化学吸着した試料の水への浸漬熱である。 $Q_{a(\Gamma)}$ は Γ 分子の水が裸の表面に化学吸着するときの積分吸着熱、 ΓL_0 は Γ 分子の液化熱である。これらの諸量は次の式によって結ばれる。

$$Q_{a(\Gamma)} = h_1 - h_{1(\Gamma)} + \Gamma L_0 \quad (2)$$

h_1 および $h_{1(\Gamma)}$ を測定すれば(2)式によって $Q_{a(\Gamma)}$ が得られることになる。さらに $Q_{a(\Gamma)}$ を Γ に対してプロットし、得られる曲線を図形微分すれば微分吸着熱を求めることができる。この方法の主要な部分は予め種々の量の水を化学吸着した試料を作り、これを液体の水に浸漬してその発熱量を Γ の関数として測定することである。

この実験の遂行に当っては幾つか注意すべき点があるが、中でも化学吸着量の異なる試料を作るには特別の注意が要る。水の化学吸着のように不可逆吸着の起る条件の下では少量の気体を試料に導入すると、試料全体についてサイトエネルギーの大きいところから逐次吸着が起

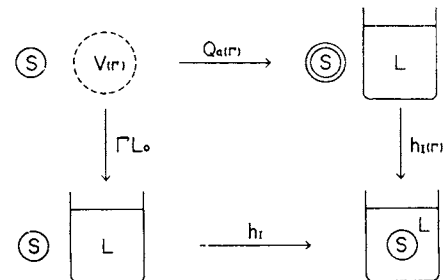


Fig. 5. Thermodynamic cycle containing immersion processes of solid surface: S, sample solid; L, liquid water; V, water vapor.

るのではなく、試料管の入口近くの試料にすべての気体が吸着されてしまう可能性がある。このような事情の下で気体導入を繰返して吸着量を変えた試料を作り、前述の $Q_{a(T)}$ を測定して微分吸着熱を求めると、一定の微分吸着熱が得られ、従って見掛け表面が均一であるという結果が得られるであろう。それ故に逐次吸着法によって吸着量を制御する方法は微分化学吸着熱測定には都合が悪い。これを避けるためには予め全体に水を化学吸着させて温度を上げて真空熱脱離するという方法が採られる。この方法によると強く結合した吸着種はより高温で脱離されると考えられるから、吸着エネルギーの強いサイトから順次分子が吸着した一連の試料を作ることができる。従って微分化学吸着熱の真の値を得るには脱離法の方が都合がよい。このようにして得られた試料の残存水酸基量は真空中での逐次昇温脱離法によって測定することができ¹³⁾、また浸漬熱は小型デュアースを用いた断熱型カロリメーターによって測定することができる¹⁴⁾。

5.2 水の微分化学吸着熱の測定結果¹²⁾

水を吸着した酸化物試料の昇温真空脱離による表面水酸基量の変化をFig.6に示す。ZnOについては予め600、700および900℃で仮焼した三種類の試料についてのデータを示す。TiO₂とZnOとでは表面水酸基の脱離性が著しく異なることがわかる。TiO₂の表面水酸基量は処理温度の上昇とともに単調に減少するが、ZnOのそれは200℃まではゆっくりと減少し、200℃と400℃との間で急激に減少することがわかる。600~900℃でのZnOの仮焼は水酸基量の変化にあまり影響を及ぼさない。

TiO₂とZnOの水への浸漬熱を熱処理温度に対してプロットしたものがFig.7である。ここでTiO₂とZnO浸漬熱変化には大きな差があることがわかる。TiO₂の浸漬

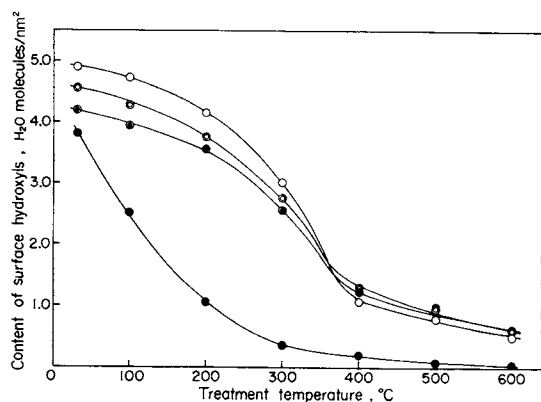


Fig. 6. Amount of surface hydroxyls on ZnO and TiO₂ treated at various temperatures: ○, ZnO-600; ◐, ZnO-700; ●, ZnO-900; ●, TiO₂ (rutile).

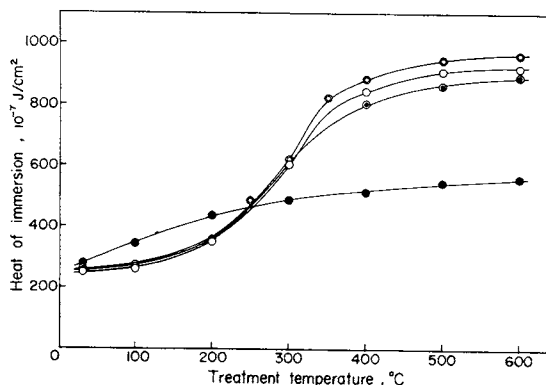


Fig. 7. Heat of immersion in water for ZnO and TiO₂ treated at various temperatures. Symbols are the same as those in Fig. 6.

熱は真空引き温度の上昇とともに単調に増加するが、ZnOの場合には200℃と400℃の間の処理で浸漬熱の値が急上昇する。

(2)式に従って積分化学吸着熱を計算するためには裸の表面すなわち水酸基をもたない表面の浸漬熱が必要である。表面水酸基の縮合脱水による完全脱離は酸化物の種類にもよるが、1000℃前後の真空処理が必要である。一方高温真空処理は縮合脱水によって生じた酸化物表面の安定化を起し、水に浸漬しても再水和しにくくなることがわかっている。そのために脱水酸化表面が水への浸漬によって再水和し得る最高前処理温度と思われる600℃処理表面を標準の裸の表面と考慮して計算した。水の液化熱 L_0 の値として 43.9 kJ mol^{-1} を代入して(2)式より計算した積分吸着熱 $Q_{a(T)}$ をFig.8に示す。ZnOについての $Q_{a(T)}$ の曲線の形はTiO₂のそれとは異なることがわかる。ZnOについての $Q_{a(T)}$ 曲線の傾斜は中間の被覆率のあたりで増加するが、TiO₂については傾斜が徐

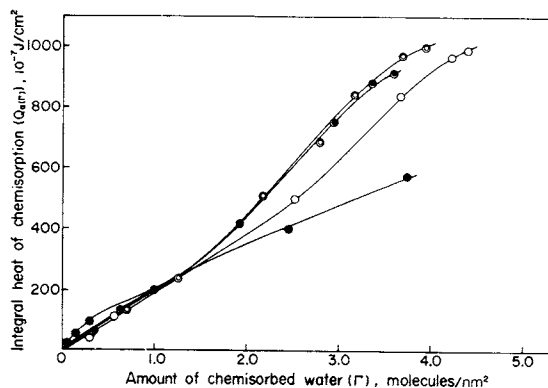


Fig. 8. Integral heat of chemisorption of water on ZnO and TiO₂. Symbols are the same as those in Fig. 6.

徐に減少する傾向を示す。これらの曲線を図形微分すると微分化学吸着熱 Q_d すなわち表面水酸基の微分生成熱が得られる。それを Fig. 9 に示す。

TiO₂ への水の微分化学吸着熱は化学吸着量の増加とともに減少することがわかる。それは不均一な表面に期待される型の吸着熱曲線で化学吸着はより活性なサイトから順次起ることを示す。浸漬熱法によって水の微分化学吸着熱を求めた例がこれまでに TiO₂¹⁵⁾ や ThO₂¹⁶⁾ について報告されている。その結果はいずれも化学吸着量の広い領域にわたって吸着熱がほぼ一定であることを証するものであった。それはすなわち水の化学吸着に対して表面が均一であることを示すものである。しかしこれらの著者達が水の吸着量の制御のために逐次吸着法を採用していることを考慮に入れると、前述のように間違った微分曲線を与えたのかも知れない。

ZnO 試料についての水の微分化学吸着熱 Q_d は金属酸化物-水の系では今まで経験したことのない特異な曲線を与える。すなわち Q_d は被覆率の増加とともに増加し、単分子吸着量近くで極大に達する。この曲線の形は見掛上均一表面をもつグラファイトへの Ar の物理吸着において得られる微分吸着熱曲線に類似している¹⁷⁾。

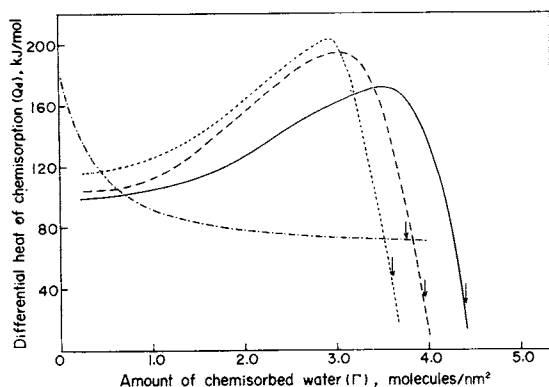


Fig. 9. Differential heat of chemisorption of water on ZnO and TiO₂: —, ZnO-600; ---, ZnO-700; - · - · -, ZnO-900; · · · · ·, TiO₂ (rutile). Arrows indicate the monolayer capacity of chemisorbed water.

ZnO の (10 $\bar{1}$ 0) 面においても Fig. 4 のモデルのような構造をもった表面水酸基が生成するならば次に説明するように Fig. 9 の微分吸着熱曲線は納得のいくものであることがわかる。1 分子の水が ZnO の (10 $\bar{1}$ 0) 面に化学吸着すると隣接した二つの水酸基が生ずる。詳しく言えば突き出した位置の一つとくぼんだ位置の一つの水酸基を生ずる。それと同時にその水酸基の間で一つの水素結合ができる。水素結合のエネルギーは真の化学吸着熱に

付加されるであろう。次に第 2 の水分子が先に化学吸着した位置の隣りに化学吸着して二つの水酸基を生ずれば、第 1 の水分子の場合と同様の水素結合に加えて、突き出した位置の二つの水酸基の間で一つの水素結合を生ずる。すなわち第 2 の水分子の化学結合に際しては水 1 分子当り二つの水素結合が加わる。周囲が水酸化された表面で、その中央に最後に入る 1 分子の水の化学結合に際しては 1 分子当り三つの水素結合が生じることになる。

実際には (0001) や (000 $\bar{1}$) 面も存在するが、これらの面への水の化学吸着に際しては前述のように孤立水酸基が生成するであろう。また ZnO 試料にはこれら以外の結晶面や表面欠陥も存在するであろうが、それらの水和の際には (10 $\bar{1}$ 0) 面ほど規則正しい closed hydrogen bonding を作る面はありそうにない。多くは孤立水酸基または弱い水素結合を生じる面と予想される。水和表面の熱処理によって最後に残るのは孤立水酸基であろうから、熱脱離法によって作った表面被覆率の小さい試料では、(10 $\bar{1}$ 0) 面以外の結晶面や表面欠陥に強く結合した孤立水酸基をもつであろう。被覆率が增大すると (10 $\bar{1}$ 0) 面への水酸基生成が進行して微分化学吸着熱に水素結合の寄与が加わるようになる。その結果、Fig. 9 に示すような極大をもつ Q_d 曲線が得られたものと考えられる。

以上のように考えれば低い被覆率での微分化学吸着熱には水酸基の生成熱のみが関与することになる。Fig. 9 からこの値は 100~120 kJ mol⁻¹ と読みとられ、化学吸着熱として妥当な値である。水素結合による付加的な熱量は曲線の頂上で 70~80 kJ mol⁻¹ で、この値を OH---O 型の水素結合エネルギー 21~25 kJ mol⁻¹ と比較すると、前者はこの値のほぼ 3 倍の値である。このことは一つの水分子当り三つの水素結合を生ずるという前述のモデルとよく一致する。以上の説明からわかるように ZnO 上の表面水酸基の微分生成熱の結果は Fig. 4 の closed hydrogen bonding 構造に対する支持を与えるものと考えられる。

5.3 CO₂ および NH₃ の微分化学吸着熱との比較

ZnO 表面には CO₂ や NH₃ も化学吸着し、ともにその化学吸着種は水によって交換脱離され、代って水が化学吸着する。この表面反応性を利用すれば、浸漬熱法によって CO₂ および NH₃ の微分化学吸着熱を測定することができる。すなわち予め化学吸着した CO₂ または NH₃ の量を変えた ZnO 試料を作り水への浸漬熱を測定する。CO₂ および NH₃ の ZnO への積分化学吸着熱は Fig. 5 に類似の熱力学的サイクルによって計算できるから、その微分化学吸着熱が求められる。Fig. 10 は ZnO 試料 A への CO₂ および NH₃ の微分化学吸着熱の結果である¹⁸⁾。CO₂ の場合には被覆率の増加とともに化学吸着熱は次第に減少

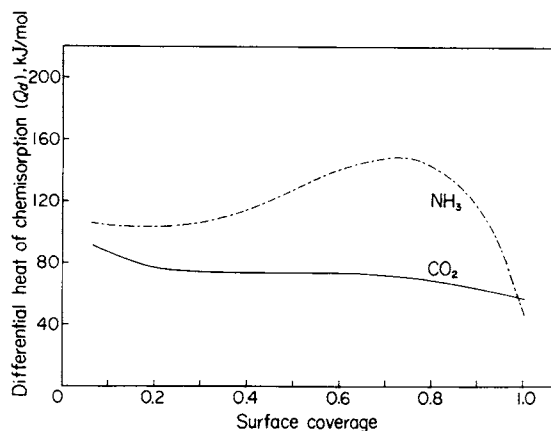


Fig. 10. Differential heat of chemisorption of CO_2 and NH_3 on ZnO .

するが、 NH_3 の場合には水の場合と類似した顕著な極大を与える。 CO_2 の場合には化学吸着は起るが吸着種間の引力は作用しないのに対し、 NH_3 の場合には化学吸着種間に強い相互作用が働くことを暗示する。このことは ZnO 表面に NH_3 が解離吸着するとすれば水の化学吸着の場合と類似して説明できる。すなわち NH_3 を化学吸着した表面も水酸化基表面と類似の構造をもち、互いに強く水素結合する状態であると考えられる。

6. あとがき

以上は ZnO 表面における水の二次元凝縮の原因と考えられる特殊な水酸基構造の実験的証拠としての水酸基生成熱を取扱った。水の二次元凝縮を起す金属酸化物としては、その後 SnO_2 および Cr_2O_3 が発見されたが、周辺の現象は目下検討中である。いずれにしても表面には閉鎖型構造の水酸基をもつと考えられるが、酸化物の種類によってその結晶型は異なるため水の二次元凝縮を起す水酸化基表面の構造も異なる。最近 SnO_2 上の表面水酸基の微分生成熱も ZnO の場合と同様に極大を示すものであるとわかった。今後異なった固体表面上での水の二次

元凝縮に関連して特殊な表面水酸基構造が明らかにされるとともに、水酸基表面上の諸現象も追究されることになるであろう。

文 献

- 1) T. Morimoto, M. Nagao, F. Tokuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **41**, 1533 (1968)
- 2) T. Morimoto, M. Nagao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **43**, 3746 (1970)
- 3) T. Morimoto, Y. Yokota, S. Kittaka, *J. Phys. Chem.* **82**, 1996 (1978)
- 4) 橋高茂治, 西山純子, 森重国光, 森本哲雄, 第32回コロイドおよび界面化学討論会要旨集(高知), 154(1979)
- 5) S. Ross, W. Winkler, *J. Colloid Sci.* **10**, 319 (1955)
- 6) W. D. Machin, S. Ross, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A265**, 455 (1962)
- 7) S. Ross, J. P. Olivier, J. J. Hinchey, *Adv. Chem. Ser.* **33**, 317 (1961)
- 8) S. Ross, H. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 4291 (1954)
- 9) S. Ross, J. P. Olivier, "On Physical Adsorption", Interscience, New York (1964)
- 10) M. Nagao, *J. Phys. Chem.* **75**, 3822 (1971)
- 11) T. Morimoto, M. Nagao, *J. Phys. Chem.* **78**, 1116 (1974)
- 12) M. Nagao, K. Yunoki, H. Muraishi, T. Morimoto, *J. Phys. Chem.* **82**, 1032 (1978)
- 13) T. Morimoto, H. Naono, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **46**, 2000 (1973)
- 14) 日本化学会編, 新実験化学講座, **18**, 丸善(1977)
- 15) C. M. Hollabaugh, J. J. Chessick, *J. Phys. Chem.* **65**, 109 (1961)
- 16) H. F. Holmes, E. L. Fuller, Jr., C. H. Secoy, *J. Phys. Chem.* **70**, 436 (1966)
- 17) R. A. Beebe, D. M. Young, *J. Phys. Chem.* **58**, 93 (1954)
- 18) M. Nagao, M. Kiriki, H. Muraishi, T. Morimoto, *J. Phys. Chem.* **82**, 2561 (1978)